
BGI 505.26 (bisher ZH 1/120.26)

Verfahren zur Bestimmung von 1,3-Butadien

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

Mai 1985

Erprobte und von den Berufsgenossenschaften anerkannte Verfahren zur Bestimmung von 1,3-Butadien in Arbeitsbereichen.

KONTINUIERLICHE VERFAHREN

Zur Konzentrationsüberwachung in Arbeitsbereichen können ortsfeste Prozeßgaschromatographen eingesetzt werden.

DISKONTINUIERLICHE VERFAHREN

Es sind personenbezogene oder ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich:

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie.

KONTINUIERLICHES VERFAHREN

1 Prozeßgaschromatographie zur ortsfesten Messung

Meßprinzip: Ein definiertes Luftvolumen wird in einen Trägergasstrom eingegeben und durch eine Trennsäule geleitet. Je nach der Zahl und Art der Begleitkomponenten, die z.T. ebenfalls gemessen werden, sind zur Abtrennung des 1,3-Butadiens weitere Trennsäulen erforderlich, auf die der Trägergasstrom zur Abkürzung der Analysenzeit in geeigneter Weise geschaltet wird. Das 1,3-Butadien wird mit einem Flammenionisations-Detektor (FID) gemessen.

Technische Daten

Kleinster Meßbereich: 0 . . . 20 ml/m³ (ppm).
Nachweisgrenze: 1,0 ml/m³ (ppm) $\hat{=}$ 2,3 mg/m³ an 1,3-Butadien.
Spezifität: Bei geeigneten Trennsäulen gegeben.
Meßzeit pro Messung: 3 . . . 10 Minuten
(abhängig von Begleitkomponenten wie Acrylnitril und Styrol).

Betriebsmittel: Pneumatische Hilfsenergie,
gereinigte oder synthetische Luft,
Wasserstoff,
Trägergas: Stickstoff.

Hersteller: Siemens AG, Karlsruhe.

DISKONTINUIERLICHES VERFAHREN

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch Aktivkohle gesaugt. Das adsorbierte 1,3-Butadien wird durch ein schwerflüchtiges Lösemittel desorbiert und mittels Dampfraumgaschromatographie (DRGC)¹ quantitativ bestimmt.

Technische Daten

Nachweisgrenze: Unter den Bedingungen in der Praxis beträgt die relative Nachweisgrenze $0,5 \text{ ml/m}^3$ (ppm) $\cong 1,1 \text{ mg/m}^3$ an 1,3-Butadien für 16 l Probeluft. Dies entspricht $18 \text{ }\mu\text{g}$ 1,3-Butadien je Aktivkohleröhrchen.

Spezifität: Infolge Störkomponenten zu hohe Werte möglich. Störeinflüsse sind im allgemeinen durch Wahl einer anderen Säule eliminierbar.

Vorteile: Personenbezogene Messungen;
spezifische Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen,
hoher zeitlicher Aufwand.

Apparativer Aufbau: Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
Aktivkohleröhrchen;
Dampfraumgaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor (FID).

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Zusammenfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von 1,3-Butadien im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Mit Hilfe einer Pumpe, die von einer Person mitgeführt wird oder die ortsfest angebracht ist, wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Aktivkohle gefülltes Glasröhrchen gesaugt. Anschließend wird das Butadien durch ein schwerflüchtiges Lösemittel desorbiert und mittels Dampfraumgaschromatographie nach der Methode des internen Standards bestimmt.

Unter den Bedingungen in der Praxis beträgt die relative Nachweisgrenze $1,1 \text{ mg/m}^3 \cong 0,5 \text{ ml/m}^3$ (ppm) an 1,3-Butadien für 16 l Probeluft. Das entspricht $18 \text{ }\mu\text{g}$ 1,3-Butadien je Aktivkohleröhrchen.

¹ Englische Bezeichnung: Head Space Gas Chromatography.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

Für die Probenahme und Probenaufbereitung:

Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,

Probengefäß mit PTFE²-kaschiertem Septum und Aluminium-Verschlusskappe,

Vorrichtung zum Verschließen der Probengefäße,

Adsorptionsröhrchen mit Aktivkohle,

(standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennten Aktivkohlezonen; hierzu siehe Abschnitt 8 "Bemerkungen"),

Verschlusskappen für die geöffneten Aktivkohleröhrchen.

Für die analytische Bestimmung:

Dampfraumgaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor, automatischer Dosierung aus dem Dampfraum, ggf. mit Rückspüleinrichtung,

Linienschreiber und/oder Integrator.

Statt mit automatischer Dosierung läßt sich die Probenaufgabe auch manuell durchführen. Hierzu sind gasdichte Spritzen erforderlich.

2.2 Chemikalien und Lösungen

Butadien, Reinheit $\geq 99\%$,

Methylacetat, Reinheit $\geq 98\%$ (interner Standard),

N,N-Dimethylacetamid (DMA), GC-rein,

Methylacetat-Standardlösung:

Lösung von 50 mg Methylacetat in 100 ml DMA.

50 mg Methylacetat werden in einem 100 ml-Meßkolben mit DMA zur Marke aufgefüllt.

Butadien-Methylacetat-Kalibrierlösung:

Lösung von ca. 11 mg 1,3-Butadien und 10 mg Methylacetat in 20 ml DMA.

Etwa 5 ml gasförmiges 1,3-Butadien werden mit einer Gasspritze durch das Septum eines mit 20 ml Methylacetat-Standardlösung gefüllten Probengefäßes langsam in die Flüssigkeit injiziert. Dabei dürfen keine 1,3-Butadienblasen an der Kanülenspitze erscheinen. Es soll verhindert werden, daß an der Einstichstelle des Septums 1,3-Butadien entweicht. Die 1,3-Butadienmasse wird durch Wägung auf $\pm 0,1$ mg genau bestimmt.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

Stickstoff, Wasserstoff, gereinigte oder synthetische Luft.

² Polytetrafluorethylen.

3 Probenahme und Probenaufbereitung

Ein Aktivkohleröhrchen wird geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Der Volumenstrom beträgt ca. 2 l/h.

Die beiden Zonen des beladenen Aktivkohleröhrchens werden jeweils in ein 10 ml-Probengefäß gegeben, je 1 ml Methylacetat-Standardlösung und 1 ml DMA zugesetzt und die Probengefäße mit Septum und Aluminiumkappe dicht verschlossen.

4 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Die in Abschnitt 7 angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen erarbeitet:

Gerät:	Dampfraumgaschromatograph Carlo Erba Modell 2900 mit Flammenionisations-Detektor, automatischer Dosierung aus dem Dampfraum, Rückspüleinrichtung.
Trennsäule:	Kapillarsäule, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,25 mm, belegt mit Carbowax 20 M.
Temperaturen:	Probenthermostat: 70 °C, Dosiervorrichtung: 90 °C, Einspritzblock: 200 °C, Säule: 70 °C, isotherm, Detektor: 200 °C.
Trägergas:	Stickstoff (Volumenstrom 2 ml/min).
Brenngase:	Wasserstoff (Volumenstrom 35 ml/min), Synthetische Luft (Volumenstrom 350 ml/min).

5 Analytische Bestimmung

Um sicherzustellen, daß das verwendete DMA, Methylacetat und die Aktivkohle keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird ein Gaschromatogramm mit der Füllung eines unbeladenen Aktivkohleröhrchens, 1 ml Methylacetat-Standardlösung und 1 ml DMA, wie nachfolgend für die analytische Bestimmung beschrieben, erstellt.

Das mit der beaufschlagten Aktivkohle und 1 ml Methylacetat-Standardlösung und 1 ml DMA beschickte und dicht verschlossene Probengefäß wird im Probenthermostaten 30 Minuten bei 70 °C thermostatisiert. Anschließend wird das gleiche Volumen wie bei der Kalibrierung (siehe Abschnitt 6.1) aus dem Dampfraum in den Gaschromatographen injiziert und ein Gaschromatogramm angefertigt (Arbeitsbedingungen siehe Abschnitt 4).

Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des internen Standards über die Peakflächen oder Peakhöhen.

6 Auswertung

6.1 Kalibrierung (Bestimmung des Flächenkorrekturfaktors)

Der Dampfraum eines Probengefäßes, das die Füllung eines nicht beaufschlagten Aktivkohleröhrchens, 1 ml Butadien-Methylacetat-Kalibrierlösung und 1 ml DMA enthält, wird unter den angegebenen GC-Bedingungen (siehe Abschnitt 4) analysiert. Mit Hilfe der Butadien- und Methylacetat-Peakflächen wird der Flächenkorrekturfaktor für Butadien nach der Formel (1) berechnet:

$$f_B = \frac{F'_M \cdot m'_B}{F'_B \cdot m'_M} \quad (1)$$

Es bedeuten:

- f_B = Flächenkorrekturfaktor für Butadien
- F'_M = Peakfläche des Methylacetats
- F'_B = Peakfläche des Butadiens,
- m'_B = Butadienmasse in 1 ml der Kalibrierlösung in mg,
- m'_M = Methylacetatmasse in 1 ml Kalibrierlösung in mg.

6.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die Berechnung der 1,3-Butadienkonzentration der Probeluft in mg/m^3 erfolgt nach der Formel (2):

$$c_a = \frac{F_B \cdot m_M \cdot f_B \cdot 1000}{F_M \cdot V} \quad (2)$$

Für die Errechnung der Volumenkonzentration c_V in ml/m^3 aus c_a gilt, wenn c_a auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ und 1013 mbar bezogen ist:

$$c_V = 0,44 \cdot c_a \quad (3)$$

Es bedeuten:

- c_a = Massenkonzentration von 1,3-Butadien in der Probeluft in mg/m^3 .
- c_V = Volumenkonzentration von 1,3-Butadien in der Probeluft in ml/m^3 (ppm),
- F_B = Peakfläche des 1,3-Butadiens aus der Probe
- F_M = Peakfläche des Methylacetats aus der Methylacetat-Standardlösung,
- m_M = Masse des Methylacetats in 1 ml Methylacetat-Standardlösung,
- V = Probeluftvolumen in l,
- f_B = Flächenkorrekturfaktor für 1,3-Butadien.

Auch bei der Auswertung über die Peakhöhen kann wie oben beschrieben vorgegangen werden.

7 Beurteilung des Verfahrens

7.1 Präzision

Für das vollständige Meßverfahren ergaben sich bei Messungen in der Praxis im Konzentrationsbereich von 3 ml/m³ bis 8 ml/m³ eine relative Standardabweichung von 6 % und ein Streubereich von 12 %.

7.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze hängt u.a. von der Bauart des gaschromatographischen Detektors und von der Qualität des Gerätes ab. Unter den Bedingungen in der Praxis können 18 µg 1,3-Butadien pro Aktivkohleröhrchen erkannt werden. Das entspricht bei einem Probeluftvolumen von 16 l der 1,3-Butadien-Konzentration von 1,1 mg/m³ $\hat{=}$ 0,5 ml/m³ (ppm).

7.3 Spezifität

Die Spezifität des Verfahrens hängt vor allem von der Art der verwendeten Trennsäule ab. In der Praxis hat sich die angegebene Kapillarsäule bewährt. Beim Vorliegen von Störkomponenten muß nach einer anderen Trennphase gesucht werden.

7.4 Überführungsrate

Die Desorption des 1,3-Butadiens mit DMA erfolgt reproduzierbar. Im Vergleich mit Kalibrierlösungen wurde 1,3-Butadien aus Prüfgasen nahezu quantitativ wiedergefunden.

8 Bemerkungen

Aktivkohleröhrchen (SKC Katalog Nr. 226-01; Füllung 100 mg + 50 mg Aktivkohle) können bis zu einer Konzentration von 100 ml/m³ (ppm) an 1,3-Butadien unter den angegebenen Bedingungen eingesetzt werden. Bei höheren Konzentrationen oder bei hoher Luftfeuchtigkeit sollten Aktivkohleröhrchen mit größerer Aktivkohlefüllung (ca. 1 g) verwendet werden. Diese Aktivkohleröhrchen sind auch für einen größeren Luftvolumenstrom bei der Probenahme einsetzbar.

Die beaufschlagten und mit den Verschlusskappen versehenen Aktivkohleröhrchen können bei Raumtemperatur 5 Tage gelagert werden.

Der Flächenkorrekturfaktor ist in bezug auf das Massenverhältnis 1,3-Butadien: Methylacetat unter den in Abschnitt 4 genannten Bedingungen in weiten Bereichen (0,5:1 bis 50:1) konstant. Die Bestimmung von 1,3-Butadien hat sich auch bewährt unter Verwendung von

- Benzylalkohol als Desorptionsmittel (statt N,N-Dimethylacetamid) und
- Dampfraumgaschromatographie mit gepackter Säule (statt Kapillarsäule).

Säule: Edelstahl, Länge 2 m, Innendurchmesser 3 mm, gefüllt mit GP 80/100 Carbo-pack C beschichtet mit 0,19 % Pikrinsäure.

9 Hersteller

Pumpe: z.B. Compur Electronic GmbH,
München,
Du Pont Instruments,
Vertrieb in Deutschland:
DEHA-Haan & Wittmer GmbH,
Friolzheim;

Aktivkohleröhrchen,

Typ NIOSH: z.B. Chrompack Deutschland,
Müllheim,
Compur Electronic GmbH,
München,
Fleischhacker KG,
Schwerte/Ruhr,
Günter Karl oHG, Geisenheim;

Dräger, Typ B: z.B. Drägerwerk AG, Lübeck;

Dampfraumgaschromatographen:

z.B. Bodenseewerk Perkin Elmer & Co
GmbH, Überlingen,
Carlo Erba,
Vertrieb in Deutschland:
Erba Science, Hofheim/Ts. ,
Siemens AG, Karlsruhe.

10 Literatur

Hachenberg, H., und Schmidt, A.P.: Gas Chromatographic Head Space Analysis. London, Philadelphia, Rheine: Heyden and Sons (1979).

